

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

LEGAL
STATUS

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-154784

(43)Date of publication of application : 03.06.1994

(51)Int.Cl.

C02F 3/20
B01F 3/04

(21)Application number : 04-336744

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 25.11.1992

(72)Inventor : SUZUKI TAKANORI
NAKADERA KAZUE

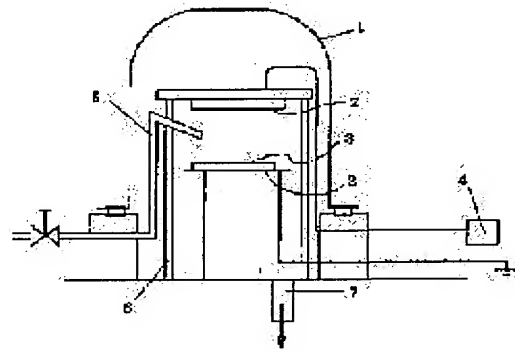
(54) MANUFACTURE OF POROUS BODY FOR DIFFUSER PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a porous body which has good wettability and can produce fine bubbles by a method wherein a continuous body comprising polytetrafluoroethylene fibers is formed while it is being sintered and plasma processing, plasma polymerization, or plasma graft polymerization processing is applied to the sintered body.

CONSTITUTION: In order to manufacture a porous body for a diffuser plate for generating a large number of small bubbles in city water and a liquid in a culture liquid column, at first a continuous body comprising polytetrafluoroethylene fiber is manufactured. Next, the body is sintered while it is being formed to prepare a sintered item, following which plasma processing, plasma polymerization or plasma polymerization processing is applied to the item to improve wettability of the polytetrafluoroethylene fiber against liquids.

Plasma processing is carried out by a method wherein a pair of electrodes 2 are disposed parallelly, vertically spaced, in a bell jar 1 which can be depressurized and the sintered molding 3 is put on the lower electrode 2 and voltage is applied between the electrodes 2 while gas is fed therinto to generate an atmosphere of plasma.



(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-154784

(43)公開日 平成 6 年(1994) 6 月 3 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F 3/20	D			
B 0 1 F 3/04	A			

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-336744

(22)出願日 平成 4 年(1992)11月25日

(71)出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋 1 丁目 5 番15号

(72)発明者 鈴木 孝典

静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

(72)発明者 中寺 一恵

静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社

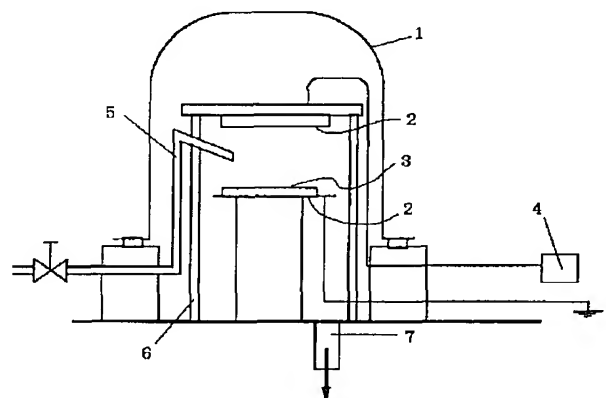
巴川製紙所技術研究所内

(54)【発明の名称】 散気板用多孔質体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 液体に対して濡れ性が優れており、小さい気泡を数多く発生する散気板用多孔質体を得ることができる製造方法を提供する。

【構成】 (A) ポリテトラフルオロエチレン繊維からなる連続体を得る工程と、(B) 該連続体を成型しながら焼結処理して焼結成型物を得る工程と、(C) 該焼結成型物にプラズマ処理、プラズマ重合、プラズマグラフト重合から選ばれる 1 種以上の処理を施す工程よりなる散気板用多孔質体の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)ポリテトラフルオロエチレン繊維からなる連続体を得る工程と、(B)該連続体を成型しながら焼結処理して焼結成型物を得る工程と、(C)該焼結成型物にプラズマ処理、プラズマ重合、プラズマグラフト重合から選ばれる1種以上の処理を施す工程、とよりなることを特徴とする散気板用多孔質体の製造方法。

【請求項2】(A)ポリテトラフルオロエチレン繊維からなる成型物を得る工程と、(B)該成型物を焼結処理して焼結成型物を得る工程と、(C)該焼結成型物にプラズマ処理、プラズマ重合、プラズマグラフト重合から選ばれる1種以上の処理を施す工程、とよりなることを特徴とする散気板用多孔質体の製造方法。

【請求項3】ポリテトラフルオロエチレン繊維からなる連続体を得る工程が、ポリテトラフルオロエチレン繊維のスラリーを湿式抄紙法によりシート化するものであることを特徴とする請求項1に記載の散気板用多孔質体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、液体中で気泡を発生させるための散気板用多孔質体の製造方法に関し、特に水道水、培養液などの液体に対して濡れ性がよい多孔質体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より都市水道、プール、温泉、銭湯などの公共施設や家庭用水の殺菌、脱臭、脱色を目的として、あるいは魚類の生育環境の改善、工業用水の排水処理として液体中にオゾンを溶解させることがおこなわれている。そして、液体中にオゾンを溶解させるために散気板用多孔質体を用いられている。また、散気板用多孔質体は好気性バイオリアクターにおける酸素などの供給装置にも用いられている。従来、このような散気板用多孔質体としては、耐熱性、耐薬品性、耐食性を有するフッ素樹脂からなる多孔質体が使用されていた。しかしながら、フッ素樹脂そのものは疎水性であるために気泡径が大きくなり、気泡径を小さくかつ数多く発生させるには問題があって、気体を液体に十分溶解させることができなかった。特にオゾンガスのように溶解度の低い気体を水に溶かして殺菌する場合、水に対する気泡の接触面積を大きくする必要があり、そのためには気泡径を小さくかつ数多く発生させたいという要求があるが、従来の散気板用多孔質体ではこの要求を満足することはできなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、液体に対して濡れ性が優れており、小さい気泡を数多く発生することが可能な散気板用多孔質体の製造方法を提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の発明は、

(A)ポリテトラフルオロエチレン繊維からなる連続体を得る工程と、(B)該連続体を成型しながら焼結処理して焼結成型物を得る工程と、(C)該焼結成型物にプラズマ処理、プラズマ重合、プラズマグラフト重合から選ばれる1種以上の処理を施す工程、とよりなることを特徴とする散気板用多孔質体の製造方法であり、また第2の発明は、(A)ポリテトラフルオロエチレン繊維からなる成型物を得る工程と、(B)該成型物を焼結処理して焼結成型物を得る工程と、(C)該焼結成型物にプラズマ処理、プラズマ重合、プラズマグラフト重合から選ばれる1種以上の処理を施す工程、とよりなることを特徴とする散気板用多孔質体の製造方法である。

【0005】以下に本発明の散気板用多孔質体の製造方法について詳述する。まず、本発明でいうポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEと称す)繊維とは、PTFEのディスパーションにビスコース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の結着剤をマトリックスとして構成せしめ、細孔より凝固浴に紡出して得たものである。

【0006】次にPTFE繊維からなる連続体を得る工程および焼結成型物を得る工程について述べる。PTFE繊維からなる連続体を得るには、前記延伸または未延伸のPTFE繊維を3~15mmの長さで切断し、これを水にポリアクリルアミド等の分散剤とともに分散して抄紙原料となし、該抄紙原料を円網抄紙機、長網抄紙機などの抄紙機に適用することによってシート状の連続体(以下、PTFEシートと称する)を得ることができる。この場合、シート化に際しては、PTFE繊維に配合されているマトリックス物質が、抄紙の際の繊維間の結着機能を発揮し、PTFE繊維のシート化を可能ならしめるものである。そして、連続体を成型しながら焼結処理して焼結成型物を得るには、前記PTFEシートを必要に応じて380℃程度で数分間加熱し、シート中のPTFE繊維を融着連続化するとともに交絡繊維間融着をおこなったのち、PTFEシートを複数枚重ね合わせて、加圧(10~100g/cm²)しながら340℃程度で30分~2時間加熱融着せしめてPTFE繊維の焼結成型物を得るものである。

【0007】また、前記PTFEシートをステンレス製の円筒網に多層状に巻き付け、その上からガラスクロスをもって締め付けて加圧をしながら340℃程度で30分~2時間加熱融着せしめて、しかるのち、ステンレス製の円筒網およびガラスクロスを取りはずして円筒状のPTFE繊維の焼結成型物を得ることもできる。

【0008】更にまた、PTFE繊維からなる成型物を得るには、前記抄紙原料を任意の形状のステンレス製の型に合わせて抄造することにより成型物を得ることができる。そして、ステンレス製の型にPTFE繊維を抄造したまま、340℃程度で30分~2時間加熱融着せしめて、しかるのち、ステンレス製の型を取りはずしてP

PTFE 繊維の焼結成型物を得ることができる。

【0009】また、前記 PTFE シートを PTFE の融点以上の温度（例えば 380℃）にて加熱処理し、PTFE 繊維間を融着せしめた後、該 PTFE シートをハニカム状や円錐状などの任意の形状に加工して PTFE 繊維からなる成型物を得た後、該成型物を 340℃程度で 30 分～2 時間加熱融着せしめて PTFE 繊維の焼結成型物を得てもよい。

【0010】なお、PTFE 繊維からなる成型物にはガラスファイバー、シリカファイバー、アルミナファイバー、アルミニウムシリケートなどの無機繊維を混合させてもよい。また、PTFE シートを得るには前記湿式抄造方法以外にも乾式不織布製造方法により製造することもできる。乾式不織布製造方法とは、複数の 3～15mm の長さの PTFE 繊維を押さえながらニードルパンチによる繊維間交絡作業を密度濃くおこなう機械交絡法等の手段を用いて PTFE 繊維の乾式不織布を得るものである。

【0011】次に PTFE 繊維の焼結成型物にプラズマ処理、プラズマ重合及びプラズマグラフト重合を施す工程について述べる。本発明でいうプラズマ処理とは、例えば、図 1 のような平行板電極型プラズマ装置を用いて行うことができる。すなわち、図 1 のベルジャー 1 内は密閉された空間であり、プラズマ処理時に減圧されて一定圧力に保たれ、互いに平行に配置された 2 つの電極板 2 の下部電極板上に上述の PTFE 繊維の焼結成型物 3 を置き、高周波電源 4 によって電極間に電圧をかけてプラズマ雰囲気を作り出し、該プラズマ雰囲気下にガス供給路 5 よりガスをプラズマ雰囲気中に供給して、該焼結成型物を処理するものである。なお、6 は上部電極板を支えるための電極支柱であり、7 はベルジャー内のガスを排気するための排気口である。

【0012】本発明において使用できるプラズマ処理用ガスは、酸素ガス、窒素ガス、水素ガス、乾燥空気、アルゴンガス、ヘリウムガス、アンモニアガスの中から選ばれる少なくとも一種である。

【0013】本発明において、高周波（13.56MHz）電源の出力が 5W～200W の範囲内、好ましくは 10～100W の範囲内で設定される。200W より大きいとプラズマ処理の出力が強すぎて PTFE の焼結成型物が劣化し、一方、5W 未満である場合、プラズマが発生しない。

【0014】本発明において、プラズマ処理圧力が 0.01 Torr～10 Torr の範囲内、好ましくは 0.05～2 Torr の範囲内に設定される。0.01 Torr 未満でプラズマ処理するとプラズマ処理効果が薄く、一方、10 Torr より大きいとプラズマが発生しない。

【0015】本発明において、プラズマ処理時間が 0.2 秒～10 分の範囲内、好ましくは 10 秒～5 分の範囲

内に設定される。0.2 秒未満でプラズマ処理すると処理効果が薄く、一方、10 分より長いと PTFE の焼結成型物が劣化する。

【0016】また、プラズマ重合は、前記のプラズマ処理用ガスに代えて重合性モノマーガスを用いるものである。用いられる重合性モノマーガスとして、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロベンゼン、パーフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、パーフルオロピリジン、パーフルオロメチルシクロヘキサン、ヘキサフルオロプロペン、ヘキサメチルジシロキサン、トリエトキシビニルシラン、ジアリルジメチルシラン、メタン、エタン、プロパン、n-ブタン、i-ブタン、プロピレン、アクリロニトリル、プロピオンニトリル、プロピルアミン、アリールアミン、エチレン、アレン、アセチレン、エチレンオキシド、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、アクリル酸およびアクリル酸エステル、メタクリル酸およびメタクリル酸エステル、クロルベンゼン、ニトロトルエン、スチレンおよびスチレン誘導体などが挙げられるがこれに限定されるものではない。なお、同伴ガスとしてヘリウム、アルゴン、窒素などの不活性ガスを用いてもよい。

【0017】また、プラズマグラフト重合の場合には、ラジカル重合性ビニル単量体としてアクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド及びその水溶液やメタクリル酸エステルなどのような機能性モノマーのグラフト重合によってカルボキシル基のような固定化官能基を焼結成型物の表面に高密度で形成するものである。プラズマグラフト重合のプラズマ処理条件は前記プラズマ処理と同様である。グラフト重合させる機能性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミドなどの水溶液やメタクリル酸エステル、スチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム、メタクリル酸ポリエチレングリコール、メタクリル酸グリシジルなどが挙げられる。

【0018】本発明では前記平行板電極型プラズマ装置に限らず、クロス型の内部電極方式のプラズマ装置や外部電極方式の円筒型などのプラズマ装置を適用しておこなうことが可能であってプラズマ装置の種類は特に限定しないものである。本発明の製造方法による散気板用多孔質体は、小さな気泡を多量に発生させるために平均細孔径が 10 μm～100 μm であることが好ましい。この場合、平均細孔径は米国 POROUS MATERIALS 社製の PMI 自動キャピラリーフローポロメーターで測定した値である。

【0019】

【作用】本発明の製造方法による散気板用多孔質体は、ポリテトラフルオロエチレン繊維からなる焼結成型物にプラズマ処理、プラズマ重合あるいはプラズマグラフト重合の処理が施されているため、液体に対するポリテトラフルオロエチレン繊維の濡れ性が良好となり、かつポリテトラフルオロエチレン繊維表面の表面エネルギーが

大きくなる。したがって、ポリテトラフルオロエチレン繊維から気泡が離れやすくなるため、極小の気泡を発生することが可能となる。

【0020】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を説明する。

実施例 1

ビスコースをマトリックスとして PTFE ディスパージョンより得た未延伸の PTFE 繊維（昭和工業社製 商品名：トヨフロン）を 6mm 長に切断し、0.5%濃度で水中に分散し、ポリアクリルアミド系の合成分散剤を加えてなる抄紙原料を円網抄紙機によりシート化し、坪量 40 g/m^2 の PTFE シートを得た。この PTFE シートを赤外線ヒーターを用いて 380°C で 3 分間加熱し、シート中の PTFE 繊維を融着して連続化するとともに交絡繊維間融着を行った。この PTFE シートを 8 枚重ね、上から圧力 50 g/cm^2 を加えながら 340°C で 30 分加熱した。さらに圧力を解除して、PTFE シート中のビスコースを熱分解除去するために 320°C で 20 時間加熱処理し、坪量 166 g/m^2 の白色状の PTFE 板を得た。さらに、図 1 の平行板電極型プラズマ装置を用いてアクリル酸モノマーを PTFE 板にプラズマ重合せしめ平均細孔径 $50 \mu\text{m}$ の本発明の散気板用多孔質体を作製した。プラズマ重合条件は 13.56 MHz の高周波出力 30W、圧力 0.2 Torr、重合時間 5 分でおこなった。

【0021】 実施例 2

実施例 1 と同様の PTFE 板を作製し、図 1 の平行板電極型プラズマ装置を用いてアルゴンガスを 13.56 MHz の高周波出力 100W、圧力 0.1 Torr、処理時間 30 秒で PTFE 板にプラズマ処理をおこなった。次に 13.56 MHz の高周波出力 30W、圧力 0.2 Torr、重合時間 5 分でアクリル酸モノマーを PTFE

E 板にプラズマ重合せしめ平均細孔径 $50 \mu\text{m}$ の本発明の散気板用多孔質体を作製した。

【0022】 実施例 3

実施例 1 と同様の PTFE 板を作製し、図 1 の平行板電極型プラズマ装置を用いてアルゴンガスを 13.56 MHz の高周波出力 100W、圧力 0.1 Torr、処理時間 30 秒で PTFE 板にプラズマ処理をおこなった。次に 13.56 MHz の高周波出力 30W、圧力 0.2 Torr、重合時間 5 分でアクリル酸モノマーを PTFE 板にプラズマ重合せしめた後、アクリル酸モノマーを圧力 1 Torr で 1 日流し続けグラフト重合をおこなわせしめ平均細孔径 $50 \mu\text{m}$ の本発明の散気板用多孔質体を作製した。

【0023】 比較例 1

プラズマ重合をせしめないで実施例 1 の PTFE 板をそのまま比較用の散気板用多孔質体（平均細孔径 $50 \mu\text{m}$ ）とした。

【0024】次に前記実施例 1～3 及び比較例 1 の散気板用多孔質体をそれぞれ予め水が充満された深さ 15 cm の容器の底にセットし、空気を容器の底部から供給して、気泡の発生状態及び気泡径を観察した。また、各散気板用多孔質体に対する水の接触角を測定し、これらの結果を表 1 に示した。表 1 において、圧力とは容器の底部から供給した空気の圧力であり、気泡の発生状態及び気泡径は気泡発生時の様子を容器の外から基準スケールとともにカメラで接写し、写真によって気泡の発生状態の観察及び気泡径を測定した。なお、気泡の発生が多いものには○、気泡の発生が少ないものには×で示してある。また、水の接触角はエルマゴニオメータ式の接触角測定器 G-I 型で測定した。

【0025】

【表 1】

特性	空気圧力 (Kg/cm^2)	気泡 発生状態	気泡径 (mm)	水の接触角 (度)
実施例 及び比較例				
実施例 1	0.3	○	1	0
実施例 2	0.3	○	1	0
実施例 3	0.3	○	1.5	0
比較例 1	0.9	×	30以上	139

【0026】表1から明らかなように本発明の製造方法による散気板用多孔質体を使用した実施例1～3は、気泡径が小さくかつ気泡の数が多く発生することが確認された。また、水の接触角のデータから明らかなとおり本発明による散気板用多孔質体の水に対する濡れ性はきわめて良好であり、水滴が散気板用多孔質体に均等に浸透していることが確認された。一方、比較例1では気泡径が

【0027】

【発明の効果】本発明の製造方法により、液体に対して優れた濡れ性を有し、したがって小さな気泡を多量に発

生させることができる散気板用多孔質体を得ることが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1はプラズマ処理装置の一例である。

【符号の説明】

- 1 ベルジャー
- 2 電極板
- 3 PTFE繊維の焼結成型物
- 4 高周波電源
- 5 ガス供給路
- 6 電極支柱
- 7 排気口

【図1】

